⑩日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

# ⑫公開特許公報(A)

昭64-6196

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和64年(1989)1月10日

D 21 H 1/34

A-7003-4L Z-7003-4L

Z - 7003 3/02 7003

7003-4L審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

図発明の名称 紙用耐油剤

②特 頤 昭63-31539

❷出 願 昭63(1988) 2月12日

優先権主張

母昭62(1987)2月12日母日本(JP)到特願 昭62-30003

砂発明者 青

**百雄** 

大阪府高槻市如是町28-1-707

砂発明者 網本

大阪府高槻市大蔵司2-15-9

①出 願 人 ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービ

ル

砂代 理 人 弁理士 青山 葆 外1名

明 細 會

1. 雅明の名称

低用耐油剂

## 2. 特許請求の範囲

1. フルオロアルキルリン酸塩、N-アルキル フルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸塩およびフルオロアルケニルオキシアラルキルホスホン酸塩から選択された少なくとも「限のリン酸塩またはホスホン酸塩に、陰イオン性界面活性

2. リン酸塩またはホスホン酸塩は、フルオロアルキルリン酸部分エステル、N-アルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸部分エステルおよびフルオロアルケニルオキシアラルキルホスホン酸部分エステルから選択された少なくとも1種の部分エステルと塩基との中和反応によって調製されてなる特許請求の範囲第1項記載の延用耐油利。

3. 界面活性剤を部分エステルの重量に対して 1~15重量%配合した特許請求の範囲第2項に 記載の低用耐油剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、紙用耐油剤、具体的には、フルオロアルキルリン酸塩、N-アルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸塩またはフルオロアルケニルオキンアラルキルホスホン酸塩を含有してなる紙用耐油剤に関する。

## [従来技術]

従来、紙用耐油剤として、フルオロアルキルリン酸塩またはN-アルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸塩を使用することが知られている。これらの紙用耐油剤は、パルプを水に懸調させた砂紙原液に溶解ないし分散させて炒紙される紙に内低する内感法、または水に溶解ないし分散させた溶液ないし分散液中に、炒紙した紙をくぐらせもしくは浸漬させまたは溶液ないし分散液を炒紙した紙に塗布する外部法により、紙に適用される。しかしながら、内添法および外部法のいずれにおいても、使用水の硬度が高い場合、

## 持開昭64-6196(2)

低用耐油剤を少量の水に溶解することが可能であるが、これを多量の水に溶解、分散ないし水で溶 訳すると、フルオロアルキルリン酸塩または Nーアルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸塩が折出し、結果として製品である低りする。そこで、折山物を除去するために建過することなどが必要とされる。また、低における他の加工剤、例えば、碳酸パンドを併用する場合、 硬度の高い水を使用する場合と同様に望ましくない結果が生じる。

またフルオロアルケニルオキシアラルキルホス ホン酸塩も、低用耐油解として使用することがで きる。しかしながら、フルオロアルキルリン酸塩 と同様に、硬度の高い水やに対して望ましくない 結果が生じる。

## [発明の目的]

本発明の目的は、希釈した時などに成分の析出 がなく、高い性能を紙に与える紙用耐油剤を提供 することにある。

### ■は1または2を表す。]

で示される化合物であることが好ましく、例えば、
[C.F., CH.CH.OH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[C.F., CH.CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[C.F., CH.CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[C.F., CH.CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[C.F., CH.CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[C.F., CH.CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[C.F., CH.CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[C.F., CH.CH.O]\*PO[ONH.)
[C.F., CH.CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[HC.F., CH.CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[HC.F., CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]
[HC.F., CH.O]\*PO[ONH.(C.H.OH)\*]

N-アルキルフルオロアルカンスルホンアミド アルキルリン酸塩は、式:

Rがは、それぞれ同じまたは異なって、炭素数

#### [発明の構成]

本発明の目的は、フルオロアルキルリン酸塩、 N・アルキルフルオロアルカンスルホンアミドア ルキルリン酸塩およびフルオロアルケニルオキシ アラルキルホスホン酸塩から適択された少なくと も1種のリン酸塩またはホスホン酸塩に、除イオ ン性界面活性剤を配合してなる紙用耐油剤によって は成される。

フルオロアルキルリン酸塩は、

式:

R 「は、それぞれ同じまたは異なって、炭素数5~2 「のパーフルオロアルキル基またはω~ハイドロパーフルオロアルキル基、

A'は、それぞれ同じまたは異なって、炭素数 1~10のアルキレン基、

X'は、アルカリ金属、または炭素数1~10 のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で僅 換されていることもあるアンモニウム基、

5~21のパーフルオロアルキル岳、

A<sup>®</sup>は、それぞれ回じまたは異なって、炭余数 1~10のアルキル基、

A<sup>®</sup>は、それぞれ同じまたは異なって炭素数 I ~10のアルキレン基、

X\*は、アルカリ金属、または炭素数1~10 のアルキル悪もしくはヒドロキシアルキル底で個換されていることもあるアンモニウム底、

nはしまたは2を表す。]

で示される化合物であることが呼ましく、例えば、 [CoF.,SO\_N(CoBe)CH.CH.O].PO(ONH.) [CoF.,SO\_N(CoBe)CH.CH.O].PO(ONH.). [CoF.,SO\_N(CoBe)CH.CH.O].PO(ONH.) [CoF.,SO\_N(CoHe)CH.CH.O].PO(ONH.) [CoP.,SO\_N(CoHe)CH.CH.O].PO(ONH.) [CoP.,SO\_N(CoHe)CH.CH.O].PO(ONH.) [CoP.,SO\_N(CoHe)CH.CH.O].PO(ONH.) [CoP.,SO\_N(CoHe)CH.CH.O].PO(ONH.(CH.CH.OH).] [CoP.,SO\_N(CoHe)CH.CH.O].PO[ONH.(CH.CH.OH).].

などである。

フルオロアルケニルオキシアラルキルホスホン機体は、

式:

(R!\*O)pAr(CH<sub>2</sub>)qPO(OX\*)<sub>1</sub> (田) [式中、

R f\*は、それぞれ同じまたは異なって、炭素数 6~12のパーフルオロアルケニル甚 pは1、2または3、

Arは、型換器を行することもある芳香液基、 例えば、フェニル基、ナフチル基、またはアルキ ル基、アシル基、アルコキシ基もしくはハロゲン で型換されたフェニル基またはナフチル基 gは1または2、

X<sup>2</sup>は、アルカリ金属、または炭素数1~10 のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置 換されていることもあるアンモニウム馬を表す。] で示される化合物であることが好ましく、例えば、 C<sub>\*</sub>F<sub>11</sub>O(C<sub>\*</sub>H<sub>\*</sub>)CH<sub>\*</sub>PO(ON<sub>8</sub>)。 C<sub>\*</sub>F<sub>17</sub>O(C<sub>\*</sub>H<sub>\*</sub>)CH<sub>\*</sub>PO(ON<sub>8</sub>)。 C<sub>\*</sub>F<sub>17</sub>O(C<sub>\*</sub>H<sub>\*</sub>)CH<sub>\*</sub>PO(ON<sub>8</sub>)。

ル基の炭素数9~21)塩、

脂肪酸(炭素数9~25)塩などである。

堪には、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、配換アンモニウム塩(配換器には、アルキル(炭素数 | ~5)基、ヒドロキシアルキル(炭素数 1~5)基があり、置換数は 1~3)などがある。

界面活性剤は、リン酸塩またはホスホン酸塩の 卵分エステル機算電量に対して 1~ 15 重量%で 配合されていることが好ましい。

本発明の抵用耐油剤は、例えば部分エステルと 塩基と界面活性剤とを混合することにより製造す ることができる。

# 特開昭64-6196 (3)

C.F., (C.H.)CH, CH, PO(ONa), などである。

上記リン酸塩またはホスホン酸塩は、例えばてルオロアルキルリン酸部分エステル、N-アルキルフルオロアルカンスルホンアミドアルキルリン酸部分エステルまたはフルオロアルケニルオキシアリラルキルホスホン酸部分エステルから選択された少なくとも1種の部分エステルと、塩岳(例えば、水酸化アルカリ金属、アミン化合物など)との中和反応によって調製することができる。

陰イオン性界面活性剤は、炭化水素系陰イオン 性界面活性剤であることが好ましく、例えば、 アルキル(炭素数5~15)ベンゼンスルホン酸、 アルキル(炭素数5~15)ベンゼンスルホン酸塩、 スルホコハク酸ジアルキル(アルキル基の炭素数 5~15)塩、

確放アルキル(炭素数 9 ~ 2 1)塩、 アルキル(炭素数 1 0 ~ 2 0)スルホン酸塩、 アルキル(炭素数 3 ~ 1 5)ナフタレンスルホン酸塩、 リン酸モノアルキルもしくはジアルキル(アルキ

### [発明の効果]

本発明の紙用耐油剤においては、便度の高い水で希釈しても、硫酸パンドの入った水で希釈しても、成分が折出することはない。また、高速撹拌を行った場合にも沈暖が生じることはなく、機械的安定性が良好である。内添法により耐油剤を紙に含ませた場合にも紙の性能、例えば、耐油性およびサイズ度が良好である。

### {発明の好ましい態様}

次に、参考例、実施例および試験例を示し、本 発明を具体的に説明する。

### 参考例1

世枠機付104つロガラス丸底フラスコにCF。 CF。(CF。CF。)nСH。СⅡ。OH(n=2のもの1モル%、n=3のもの55モル%、n=4のもの28モル%、n=5のもの12モル%、n=6のもの5モル%、n=7のもの1モル%の混合物) 300gと85%リン酸6.4gを仕込み、80~ 85℃で健伸しながら、オキシ塩化リン33.8g を30分間かけて仕込んだ。次いで、該圧下にⅡ

# 特開昭64-8196(4)

C & ガスを除去し、水 2 8 9 を加えて、 9 5 ~ 1 0 0 ℃にて 1 時間投冲した。 8 5 ℃に冷却した後、 イソプロピルアルコール 6 G 9を仕込んで、次の 組成のリン酸エステル原波を調製した。

 CF\*CF\*(CF\*CF\*)nCII\*CII\*OB
 0.75亩截%

 CF\*CF\*(CF\*CF\*)nCII\*CII\*OPO(OII)\*
 8.45亩量%

 [CF\*CF\*(CF\*CF\*)nCII\*CII\*O]\*POOII
 53.24 = 量%

 [CF\*CF\*(CF\*CF\*)nCII\*CII\*O]\*PO
 15.89缸量%

3.82重量%

17.85 建量%

実施例!

イソプロピルアルコール

提律機付104つロガラス丸底フラスコに参考例1で得られたリン酸エステル原液400gを仕込んだ。70~75℃にてジエタノールアミン(以下、DEAと言う)110gを仕込み、さらに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム16g(リン酸塩に対して6.5 重量%)と温水50gを加えた。さらに、温水1500gを加え、次の組成のpH10の紙用耐油刺エマルジョンを得た。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 6g に代えてジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1 6gを用いる以外は、実施例 1 の手順を繰り返し、 pH 1 0 の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

## 実施例 5

DEA110gに代えて28%アンモニア水110gを用いる以外は、実趣例1の手順を繰り返し、pH10の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

# 実施例 6

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 6 g に代えてジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1 6 gを用いる以外は、実施例 5 の手順を繰り返し、 PH 1 0 の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

### 尖脑例?

ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの風を11.2g(リン酸塩に対して4.5 電風光)にする以外は、実施円6の手順を繰り返し、pH 10の低用耐加剤エマルジョンを得た。

実施例8および9

変遊例6で得られたpH I Oの耐油剤エマルジョ

 CF,CF,(CF,CF,)nCH,CH,OH
 3.0g

 CF,CF,(CP,CF,)nCH,CH,OPO(OH)。
 246.7g

 [CP,CF,(CP,CF,)nCH,CH,O],POOH
 (11.9重量%)

 [CP,CF,(CP,CF,)nCH,CH,O],PO
 63.6g

 DEA
 110g
 5.3gg%

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

l6g (0.8跟鼠%)

イソプロピルアルコール

71.4g ( 3.4重量%) 1565.3g (75.4重量%)

#### 实施的2

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの量を5.49(リン酸塩に対して2.2重量%)とする以外は、実施例1を繰り返して、pH 10の抵用耐油剤エマルジョンを得た。

#### 支施例3

実施例 1 で得られたpH 1 0 の耐油剤エマルジョンに塩酸を加え、pH 7 の紙用耐油剤エマルジョンを得た。

#### 宴施例4

ンに塩酸を加え、pH9(実施例8)およびpH7(実施例9)の低川耐油剂エマルジョンを得た。

### 比較例1

界面活性剤を用いない以外は、実施例 1 を繰り返し、紙用耐油剤を得た。

## 比較例 2

界面活性剤を用いない以外は、実施例 5 を繰り返し、紙用耐油剤を得た。

実施例 1 ~ 9 ならびに比較例 1 および 2 の紙用 耐油剤の組成およびpHを第1表に示す。

#### 第 ト 表

		リン酸塩の	界面活性剂		耐油剂
		塩基成分	を に と と と と と と と と と と と と と と と と と と	斑頭%	ФрН
议员	E 64	DEA	ドデシルベンゼンスル ホン酸ナトリウム	6.5	10
~	2	*	"	2.2	10
~	3	4	"	6.5	7
~	4	N	ジオクチルスルホ コハク酸ナトリウム	6.5	1 0
"	5	NH.	ドデシルベンゼンスル ホン酸ナトリウム	6.5	10
~	6	"	ジオクチルスルホ コハク酸ナトリウム	6.5	10
77	7	~		4.5	10
"	8	~	~	6.5	9
"	9	~	"	6.5	7
比!	2 例 1	DEA	-	0	9
"	2	NII.	_	0	7

#### **試験例**:

実施例2および比較例1で得られた紙用耐油剤 エマルジョンについて希釈安定性を評価した。

耐油刺激度が1 質量%になるように耐油剤エマルジョンを各種の水で希釈した後に、3000

## 試験例4

試験例3と同様の紙用耐油剤を用い、紙のサイズ度を評価した。結果を第4表に示す。定着剤として住友化学製スミレッツレジンドC-50し(パルプに対して固形分0.2 重量%)またはスミレッツレジン875(同0.3 重量%)を用い、耐油剤(同0.3 5 重量%)を内添法により紙に定着させた。

サイズ度は次のようにして測定した。耐油剤を内添した紙から50mm角の測定用紙片を切り取り、水平面に置いて辺が上方にくるように、紙片の4辺について辺から約1cmの内側の線で折り、4間が内側にくるように、隅とやで交点とを結ぶつのでれぞれの約1cmの内側の線の交点とを結びなで折って、上方が空いた箱を作成し、これをシャーレに入れた20±1℃の2%のロダン酸でよった。1次次上に浮かべると同時に、同じ追渡の!%の塩化第二鉄の溶液をピペットでし滴落としてから3個の赤色の斑点が現れるまでの時間を測り、その砂板をサイズ度とした。

## 特開曜64-6196(5)

romで 3 分間高速放拌した場合と反拌しない場合とにおいて 1 日静度してから液 1 0 収当たりの沈敬重を測定した。結果を第2 表に示す。

## 試験例2

は験例1と同様の紙用耐油剤について、耐酸酸パンド性を評価した。0.5%耐油剤液100m2 に1%硫酸パンド水溶液0.2m2または0.5m2を流下した直後、および窒温で1時間静度した後、折出物を観察した。結果を第3段に示す。

## 試験例3

紙用耐油剤の機械的安定性を評価した。実施例 1~9ならびに比較例1および2で得られた紙用耐油剤液を3000rpmで3分間使拌し、耐油剤液の状態を観察した。機械的安定性の評価は、次の基準に従って行った。

⑨: 折出物なし

〇 : 折出物わずかに育り

△ : 忻出物有り

×:折出物多量。

**結果を第4表に示す。** 

### **以较例**5

試験例4と同様の紙を用い、耐油性を評価した。 結果を第4表に示す。

耐油性は次のようにして測定した。ヒマシ油(c.p.グレード)、トルエン(c.p.グレード)およびヘブタン(c.p.グレード)を各キット番号に示す量を配合して、各キット番号の試験液を調製する。低の測定面を上にして、平らで清浄な面に置き、ピペットで測定面の上方約2,5 czの高さから試験液を滴下し、滴下 15 砂後に油油の跡を観察する。試験液の浸透により黒い斑点を生じたときには、その大きさにかかわらず不合格とし、生じなければ合格とする。合格したキット番号の最大値を耐油性値とする。耐油性値が大きいほど耐油性が高い。

キット番号	ヒマシ油	トルエン	ヘプタン
	(20)	(22)	(±¢)
1	200	. 0	0
2	180	10	10
3	160	20	20
4	140	3 0	30
5	120	4 0	40
6	100	5.0	5 0
7	8 0	6.0	60
8	6.0	70	70
9	. 40	80	80
10	20	9,0	. 90
11	0	100	100
12	0	9 0	110
13	0	70	130
14	0 -	5 0	150
15	0	. 30	170
1 6	0	0	200

# 特開昭64-6196 (6)

	希釈水便宜	沈毅曼(ze)	沈穀盛(aQ)
	(CaCOa)	高速関幹なし	高速提供あり
	0	0	0.01
支施例 2	100	0.01	0.10
	200	0.01	0.12
	3.00	0.01	0.20
	0	0	0.50
比校例』	100	0.02	1.92
	200	0.03	2.11

	0,2=2滴下		0.5 ■2満下 .	
	胸下直後	1時間後	滴下直後	1時間後
実施例 2	0	0	Δ	Δ
比较例)	. Д	×	×	××

△ : 折出物僅か。 × : 折出物少ない。 ×× : 折出物多い。

		機械的 安定性	スミレッツレジン FC-50L		スミレッ 675	ツレジン
			耐油性	サイズ度	耐油性	サイズ庇
П	ı	0	1 2	4.1	1 2	26.4
$  \  $	2	0	12.5	4.9	12.5	25.8
爽	3	0	12	3,6	11.5	20.9
П	4	Δ	13	3.9	11.5	18.4
庵	5	0	13+	5.1	1.1	19.2
	6	0	13-	3.6	1.1*	19.1
例	7	0	1 4	3.3	11.	20.2
	8	0	1.4	4.4	11.5	21.4
	9	0	3 4	3.1	10	12.9
H	1	×	1 2	2.3	11.5	17.9
M	2	×	13	3.0	11.5	18.6

提择機付 1 24 つ口ガラス丸底フラスコに参考 例しで得られたリン酸エステル原液400gを仕 込んだ。70~75℃にてDEA1109を仕込 み、さらに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリ ウム7.49(リン酸塩に対して3.0重量%)と温 水50gを加えた。からに、温水1500gを加え、 次の組成のpHIOの紙用耐油剤エマルジョンを

得た。		•
CF.CF.(CF.CF.	) aCH a CH e OH	3.09
CP.CF.(CP.CF.	)aCH_CH_OPO(OH).	246,79
[CP.CF.(CP.CP	nCH_CR_O],POOH	(11,9重量%)
[CF.CF.(CF.CF	(e)nCR,CE.0],PO	63,69
DEA	1109	(5.3重量%)
ドデシルベンヤ	ゼンスルホン酸ナト	リウム
	7.49	(0,4 政盟%)
イソプロピルフ	アルコール	
	7 1 4 0	/2 5 P = 41

ドデシルペンゼンスルホン酸ナトリウム?.49 に代えてノニオンHS-220(非イオン性界面 活性剂

C.H.,-(O)-0(CH.CH.O).H (8の平均は20)。日本油脂株式会社製)7.49と する以外は、実施例し0を繰り返して、pH9の

紙用耐油剤エマルジョンを得た。

#### 战段例 6

実施例Ⅰ 0 および比較例 3 で得られた延用耐油 剤エマルジョンについて硬水滑駅安定性を評価した。

耐油剂混度が「低量%になるように耐油剂エマルジョンをCal\*50ppnの水で発気したものおよび耐油剤混度が0.2 重量%になるように耐油剤エマルジョンをCal\*75ppaの水で発気したものをそれぞれ3000rpaで3分間技作し、耐油剤液の状態を観察した。便水発収安定性の評価は、次の整準に従って行った。

⑤ : 折出物なし

〇 : 折出物わずかに育り

△ : 折出物育り

是多的山讯: ×

結果を第5変に示す。

#### 試験例7

試験例6と同様の抵用耐油剤を用い、紙のサイズ度を評価した。結果を第5数に示す。60g/Q

# 特開昭64-6196 (ア)

のパルプ融解液中に定着剤として住友化学製スミレッツレジンFR-2P(パルプに対して固形分0.3重量%)および耐油剤(同0.25、0.30 および0.35重量%)を内添法により紙に定着させた。紙の平均秤量は60g/z²であった。サイズ便は試験例4に記載した方法で測定した。

#### 战段例8

は飲例?と同様の低を用い、耐油剤を評価した。 結果を第5表に示す。

耐油剤は試験例5に記載した方法で測定した。

第 5 丧

	硬水		サイズ度			耐油度		
リン股塩 濃度(%)		0.2	0.25	0.10	0.35	0.25	0.30	0.35
	C A 1 + 50ppm	C a <sup>1+</sup> 75ppa						
実施例10	Ö	Δ	3	6	8	8	12	12
比較例 3	Δ	×	2	2	5	8	10	18

特許出願人 ダイキン工 寒株式会社 代 理 人 弁理士 青山 砜 ほか1名